

# Table des matières

Avant-propos.....	XI
Préface.....	XV

## Chapitre 1

### Introduction à la chimie analytique : ses définitions, son contenu et sa démarche

1. Un peu d'histoire.....	1
2. Chimie analytique et analyse chimique .....	3
3. Démarche de l'analyticien .....	6
3.1. Présentation générale de la démarche .....	7
3.2. Trajet théorique.....	8
3.2.1. Modélisation .....	9
3.2.2. Organisation de la collecte des données.....	13
3.2.3. Échantillonnage.....	16
3.3. Trajet pratique.....	18
3.3.1. Mise en œuvre de la procédure analytique.....	20
3.3.2. Structuration de l'information chimique.....	26
3.3.3. Prédiction, solution et décision .....	30
4. Conclusion : place des méthodes chimiométriques .....	31

## Chapitre 2

### L'analyse chimique : de la prise d'essai à la donnée analytique

1. Définition d'une analyse chimique .....	37
2. Élaboration d'une donnée analytique : approche classique .....	38
3. Réflexion sur la démarche de l'analyste et ce qui fonde l'usage de statistiques paramétriques .....	42
4. Exemple : étude des résultats d'une analyse par une approche classique utilisant des statistiques paramétriques .....	48
5. Nouvelle approche des résultats précédents au moyen de statistiques non paramétriques .....	56
6. Conclusion : spécificité des méthodes chimiométriques .....	62

### Annexes au chapitre 2

1. Étude d'un exemple .....	64
2. Test d'élimination de Dixon .....	64
3. Table de la loi normale.....	65
4. Table de la loi de Student.....	65

## Chapitre 3

### L'analyse chimique : choix et validation d'une méthode d'analyse

1. Choix d'une méthode d'analyse. . . . .	77
2. Performances et critères de choix d'une méthode d'analyse . . . . .	81
3. Mise au point de la méthode d'analyse choisie par le laboratoire. . . . .	85
3.1. Objectifs du laboratoire d'analyse . . . . .	85
3.2. Principales étapes de la mise au point. . . . .	86
3.2.1. Préparation du matériau de référence du laboratoire (MRL) . . . . .	86
3.2.2. Estimation du biais de la méthode . . . . .	86
3.2.3. Élimination du biais de la méthode . . . . .	88
4. Validation de la méthode d'analyse retenue . . . . .	94
4.1. Étude de la réponse sur des solutions étalons. . . . .	94
4.2. Étalonnage de la méthode d'analyse . . . . .	98
5. Contrôle de la qualité des analyses au laboratoire . . . . .	100
6. En conclusion. . . . .	102

## Chapitre 4

### Méthodes d'analyse : panorama des principales méthodes physicochimiques d'analyse et de leurs performances

1. Méthodes de traitement de l'échantillon . . . . .	106
1.1. Objectifs de cette étape de l'analyse . . . . .	106
1.2. Principales voies de minéralisation . . . . .	107
1.3. Quelques exemples de minéralisation . . . . .	108
1.3.1. La méthode de Kjeldahl (voie humide). Dosage des protéines dans le lait . . . . .	108
1.3.2. Détermination des éléments minéraux dans les végétaux et les matrices environnementales (voie sèche) . . . . .	110
1.3.3. Analyse des éléments traces dans des sédiments marins. . . . .	111
1.3.4. Recherche de métaux lourds dans le lait. . . . .	112
1.4. Méthodes d'extraction . . . . .	113
1.4.1. Propriétés des solvants : notion de polarité . . . . .	114
1.4.2. Quelques techniques d'extraction . . . . .	116
1.5. Réflexion sur cette étape de l'analyse . . . . .	118
2. Méthodes chromatographiques . . . . .	119
2.1. Principe, mise en œuvre et techniques . . . . .	119
2.2. Description succincte de quelques mécanismes . . . . .	122
2.3. Données chromatographiques. . . . .	125
2.4. Intérêt et performances des méthodes chromatographiques. . . . .	128
2.4.1. Améliorations du pouvoir de séparation. . . . .	128
2.4.2. Améliorations des moyens de détection. . . . .	131
2.5. Choix et mise en application d'une méthode chromatographique. . . . .	134
3. Méthodes de mesure . . . . .	136
3.1. Panorama des méthodes. . . . .	136
3.2. Caractérisation et dosage des ions en solution . . . . .	139

3.3. Dosage des éléments minéraux : spectrométrie atomique . . . . .	148
3.4. Identification et dosage des composés organiques (molécules) . . . . .	150
3.4.1. Spectrométrie de masse . . . . .	151
3.4.2. Résonance magnétique nucléaire . . . . .	152
3.4.3. Spectrométries de la molécule . . . . .	158
3.5. Analyse des molécules biologiques et systèmes complexes. . . . .	164
3.6. Réflexion globale sur les méthodes de mesure. . . . .	166
4. Conclusion et perspectives. . . . .	169

## *Chapitre 5*

### **Optimisation de la collecte des données : stratégies et méthodes**

1. Modélisation d'un problème analytique . . . . .	174
2. Principales stratégies de collecte des données. . . . .	176
3. Principe et intérêt des plans d'expériences. . . . .	181
3.1. Présentation générale de la méthode . . . . .	181
3.2. Plan d'expérience optimal pour une pesée. . . . .	183
3.3. Ordre des essais dans un plan d'expérience optimal . . . . .	189
4. Plans factoriels complets et plans fractionnaires . . . . .	191
4.1. Plan d'expérience choisi pour déterminer une droite d'étalonnage . . . . .	192
4.2. Plans factoriels complets usuels . . . . .	193
4.3. Plans factoriels fractionnaires . . . . .	201
5. Application d'une stratégie de plans d'expériences à l'optimisation d'une méthode de dosage. . . . .	206
5.1. Analyse fonctionnelle de la méthode . . . . .	206
5.2. Étude des sources de variabilité : hiérarchisation, dépendance et interactions . . . . .	210
5.3. Construction des plans d'expériences . . . . .	221
Mise en œuvre des deux plans d'expériences . . . . .	226
6. Méthodologie de la surface de réponse et autres stratégies . . . . .	227

### **Annexes au chapitre 5**

1. Intérêt d'un plan en 8 essais obtenu par la méthode de Plackett et Burman . . . . .	233
2. Impact du choix d'un plan d'expérience sur la détermination des coefficients d'un modèle. . . . .	235

## *Chapitre 6*

### **Structuration des données et modélisation : méthodes de classification, de classement et de régression**

1. Rappels de statistique classique. . . . .	241
1.1. Test de Student. . . . .	242
1.1.1. Principe du test. . . . .	243
1.1.2. Exemple d'application . . . . .	245
1.2. Analyse de variance (ANOVA) . . . . .	247
1.2.1. Principe et méthodes. . . . .	248

1.2.2. Deux applications de l'analyse de variance . . . . .	251
1.3. Méthodes de régression . . . . .	257
1.3.1. Régression linéaire simple . . . . .	258
1.3.2. Régression linéaire multiple (RLM) . . . . .	260
2. Méthodes d'analyse des données . . . . .	262
2.1. Analyse en composantes principales (ACP) . . . . .	264
2.1.1. Matrice de variance-covariance des données. . . . .	266
2.1.2. Espace des individus . . . . .	267
2.1.3. Espace des caractères . . . . .	269
2.1.4. Recherche des composantes principales, des axes et facteurs principaux . . . . .	270
2.1.5. Mise en œuvre de la méthode et interprétation des résultats. . . . .	272
2.2. Analyse factorielle discriminante . . . . .	274
2.3. Analyse canonique . . . . .	275
2.4. Méthodes de classification . . . . .	278
2.4.1. Méthodes de classification non hiérarchique . . . . .	278
2.4.2. Méthodes de classification hiérarchique . . . . .	280
2.5. Application des méthodes de l'analyse statistique multidimensionnelle : étude de deux exemples d'exploration des données (Data mining). . . . .	281
2.5.1. Analyse des données chimiques recueillies sur un ensemble de céramiques . . . . .	281
2.5.2. Analyse du spectre infrarouge de différentes huiles végétales. . . . .	287
3. Conclusion : validation des modèles et prédiction. . . . .	293

## Annexes au chapitre 6

1. Rappels de calcul matriciel . . . . .	298
1.1. Matrices : définitions . . . . .	298
1.2. Principales opérations . . . . .	299
1.2.1. Addition et soustraction . . . . .	299
1.2.2. Multiplication d'une matrice par un scalaire. . . . .	299
1.2.3. Transposition d'une matrice . . . . .	299
1.2.4. Multiplication d'une matrice par une autre . . . . .	300
1.3. Inversion d'une matrice. . . . .	301
1.3.1. Calcul du déterminant d'une matrice. . . . .	301
1.3.2. Calcul de l'inverse d'une matrice . . . . .	302
1.4. Intérêt de la notation matricielle pour l'étude de systèmes linéaires. . . . .	303
2. Table du $F$ de Fisher-Snedecor . . . . .	304

## Chapitre 7

### Stratégies d'échantillonnage : prélèvement, préparation et conservation des échantillons

1. Représentativité d'un échantillon . . . . .	307
2. Échantillonnage aléatoire simple . . . . .	311
3. Autres stratégies d'échantillonnage . . . . .	316
4. Préparation et conservation des échantillons . . . . .	319

4.1. Nombre et taille des prélèvements élémentaires .....319  
4.2. Du prélèvement élémentaire à l'échantillon de laboratoire .....320  
4.3. Conservation des échantillons .....325  
5. Échantillonnage en vue d'un contrôle de qualité .....326  
5.1. Validation d'une information chimique.....327  
5.2. Risques de première et de deuxième espèce .....328  
5.3. Contrôle de réception.....330  
5.4. Contrôle en cours de fabrication .....333  
6. Conclusion : réflexion à propos de l'expertise chimique... ..336

**Annexe au chapitre 7**

Conclusion.....343  
Bibliographie.....347